

BEST AVAILABLE COPY**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C08L 23/06, 23/08, 23/12, 23/14, 33/02, 63/00, 65/02, 75/04, 77/00, 79/08, 81/04	A1	(11) International Publication Number: WO 97/03127 (43) International Publication Date: 30 January 1997 (30.01.97)
(21) International Application Number: PCT/US96/11646 (22) International Filing Date: 12 July 1996 (12.07.96) (30) Priority Data: 08/502,215 13 July 1995 (13.07.95) US (71) Applicant: THE BOARD OF GOVERNORS FOR HIGHER EDUCATION, STATE OF RHODE ISLAND AND PROV- IDENCE PLANTATIONS [US/US]; 199 Promenade Street, Providence, RI 02908 (US). (72) Inventors: YANG, Sze, Cheng; 989 J Mooresfield Road, Wakefield, RI 02879 (US). RACICOT, Robert, J.; 38 Maywood Road, Narragansett, RI 02882 (US). CLARK, Robert, L.; 123 Honeyman Avenue, Middletown, RI 02842 (US). LIU, Huaibing; Apartment 535, 2900 Kingstown Road, Kingston, RI 02881 (US). BROWN, Richard; 21 Old Post Road, Wakefield, RI 02881 (US). ALIAS, Modh, Norazmi; 53 Jln. Ros Merah 4, Taman Kobena, 70450 Senagawang (MY). (74) Agents: STEVENS, Richard, L. et al.; Samuels, Gauthier, Stevens & Reppert, 225 Franklin Street, Boston, MA 02110 (US).		(81) Designated States: JP, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report.</i>
(54) Title: ELECTROACTIVE POLYMER COATINGS FOR CORROSION CONTROL (57) Abstract An anti-corrosive coating for metals mitigates scratch damage in addition to providing the impedance to electron and ion transport, and water and oxygen permeation retardance characteristic of barrier type paints. The coating comprises a polymeric complex composed of two or more strands wherein one strand is a conductive polymer such as polyaniline and the other strand is an ionic functional group-containing copolymer such as a carboxylate-functional polyacrylate.		

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2000-503039
(P2000-503039A)

(43) 公表日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
23/00		23/00	
29/04		29/04	B
33/02		33/02	
33/26		33/26	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-506011
(86) (22) 出願日 平成8年7月12日 (1996.7.12)
(85) 翻訳文提出日 平成10年1月13日 (1998.1.13)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 1 1 6 4 6
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 3 1 2 7
(87) 国際公開日 平成9年1月30日 (1997.1.30)
(31) 優先権主張番号 0 8 / 5 0 2 , 2 1 5
(32) 優先日 平成7年7月13日 (1995.7.13)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,
D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I T , L
U , M C , N L , P T , S E) , J P

(71) 出願人 ザ・ボード・オブ・ガバナーズ・フォー・
ハイヤー・エデュケーション, ステイト・
オブ・ロード・アイランド・アンド・プロ
ビデンス・プランテーションズ
アメリカ合衆国・02908・ロード アイラ
ンド州・プロビデンス・プロムナード ス
トリート・199

(72) 発明者 ヤン, ツエ・チェン
アメリカ合衆国・02879・ロード アイラ
ンド州・ウエークフィールド・ジェイ ム
ーアズフィールド ロード・989

(74) 代理人 弁理士 山川 政樹 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 腐食制御用電気活性ポリマー・コーティング

(57) 【要約】

金属の防食コーティングが、電子およびイオンの移動に抵抗を与え、バリア型の塗料に特徴的な水および酸素の透過を防止すると共に、引っ掻き傷を緩和する。このコーティングは、一つのストランドがポリアニリンなどの導電性ポリマーで、他のストランドがカルボキシル官能基を有するポリアクリレートなどのイオン性官能基を有するコポリマーである、二つ以上のストランドからなるポリマー複合体を含む。

【特許請求の範囲】

1. 一つの成分が導電性ポリマーであり、

もう一つの成分が

導電性ポリマーが導電型であるときに導電性ポリマーの電荷と釣り合うイオン性官能基Aと、

ポリマー材料の化学的および物理的性質を改変する非イオン性官能基Rと

を含むコポリマーである、

二つ以上のポリマー成分を含むポリマー複合体を含む防食性ポリマー材料。

2. 導電性ポリマーが、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリ（p-フェニレン）、ポリ（フェニレンービニレン）、ポリ（フリレンービニレン）、ポリ（カルバゾール）、ポリ（チエニレンービニレン）、ポリアセチレン、ポリ（イソチアナフテン）ならびにこれらの置換体などのポリマーからなる群から選ばれる、請求項1に記載の材料。

3. イオン性官能基Aがアニオン性官能基である請求項2に記載の材料。

4. アニオン性官能基が、主としてカルボキシル基およびスルホン酸基からなる群から選ばれ、導電性ポリマーがポリアニリンである請求項3に記載の材料。

5. 官能基Rが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリルアミド、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、水素、メタンまたは $C_n H_{2n-1}$ （ただし $n = 2 \sim 10$ ）からなる群から選ばれる、請求項1に記載の材料。

6. アルミニウムおよび鋼からなる群から選ばれ、基板上に被覆された請求項1に記載のポリマー材料を含むコーティング・システム。

7. エポキシド、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル酸ーエチレンーコポリマー、アクリル酸ープロピレンーコポリマーからなる群から選ばれた材料とブレンドされた請求項1に記載のポリマーを含むコーティング組成物。

8. アルミニウムおよび鋼からなる群から選ばれ、基板の上に被覆された請求項1のポリマー材料と、

そのポリマー材料上に被覆されるエポキシド、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル酸-エチレン-コポリマー、アクリル酸-プロピレン-コポリマーとからなる群から選ばれた塗装を含む塗装材料。

9. 導電性ポリマーがポリアニリンであり、コポリマーが、アクリル酸-アクリル酸メチル-コポリマー、アクリル酸-エチルアクリレート-コポリマー、アクリル酸-アクリルアミド-コポリマー、アクリル酸-メチルビニルエーテル-コポリマー、アクリル酸-エチルビニルエーテル-コポリマーからなる群から選ばれる、請求項1に記載の防食性ポリマー。

【発明の詳細な説明】

名称

腐食制御用電気活性ポリマー・コーティング

発明の分野

本発明はポリマー鎖に結合したイオン性基と非イオン性基とを共に有するポリマー成分に結合した導電性ポリマー成分を含む二重ストランド・ポリマー複合体 (complex) に関する。

発明の背景および概要

本発明は金属の腐食を改善するためのコーティングを実現する。金属上に被覆される最も一般的な有機ポリマー・コーティングは、浸食性環境から金属を隔離するバリアである。これらのバリア型の塗料は金属中の電子およびイオンの輸送を阻害し、また水および酸素の金属中へおよび金属からの浸透を抑制する。しかし、これらの塗料は腐食防止に100%有効ではない。

プライマまたはアンダーコート

本発明は一実施態様においてこれらの塗料の効果を実質的に改善するコーティングを含む。さらに、従来型のバリア塗料は引っ掻き傷に弱い。本発明のコーティングシステムは引っ掻き傷に対する耐性がより大きい電気活性ポリマーの使用を含む。本発明のコーティングは自動車、航空機、橋梁などに用いられる鋼等の金属のアンダーコートまたはプライマとして用いることができる。

ステンレス鋼に対するポリアニリンの防食効果は10年来知られているが、他の金属への展開は遅れている。このポリマーを非貴金属上に被覆する際の困難さが初期の研究における従来技術の障害であった。可溶性ポリアニリンが発明される前は、酸性溶液からアニリンモノマーを電気化学的に被覆するのが金属上にポリアニリン膜を堆積する唯一の方法であった。電気化学的合成は白金や金のような不活性な金属の上では容易に行うことができる。困難ではあるがステンレス鋼

上にもコートできる。この種の電気化学的被覆法の金属電極として冷間圧延鋼およびアルミニウムを用いることは、酸性電解条件下の金属表面に対する厳しい化学的および電気化学的破壊のため不可能である。より最近になって、「N o v e

「Template Guided Synthesis of Polyaniline」, J. -M. Liu, L. Sun, J. -H. Hwang, and S. C. Yang, Materials Research Society Symposium Proceedings, 247, 601, (1992) および「Template-Guided Synthesis of Conducting Polymers; Molecular Complex of Polyaniline and Polyelectrolyte」, L. Sun, S. C. Yang, J. -M. Liu, American Chemical Society Polymer Preprints, 33, 379 (1992) に記載された可溶性または懸濁可能なポリアニリンが開発され、この電気活性ポリマーが電気化学めっきの問題を回避して鋼表面上に被覆できるようになった。

アルミニウムコーティング

純アルミニウムは腐食防止性の酸化アルミニウムの不動態層を自然に形成する。しかし、純アルミニウムはアルミニウムを構造材料として用いるのに十分な機械的強度を有しない。Cu、Mg、Siなどを含むアルミニウム合金において強度が改善されるのである。たとえば、Al 7075-T6合金は1.6%のCu、0.5%のSi、0.3%のMn、2.5%のMg、0.3%のCr、5.6%のZn、0.7%のFe、0.2%のTiとを含む。この種の軽量高強度アルミニウムは航空機製造に用いられるが、通常の環境において耐食性がない。現在のアルミニウムの防食技術には、The 「Properties of Passive Films on Metals, J. B. Lumsden, p. 173, Corrosion Control by Coatings, E. D., I. H. Leidheiser, Jr., Science Press, Princeton, 1979に記載されるようにクロメート処理が用いられる。これ

は、「Anodic Coatings for Aluminum, William C. Cochran and Donald O. Sprowls, p

.179, Corrosion Control by Coatings, Ed., I. H. Leidheiser, Jr., Science Press, Princeton, 1979; および Conversion Coatings—Chromate and Non-Chromate Type s], Nelson J. Newhard, Jr., p. 225, Corrosion Control by Coatings, Ed., I. H. Leidheiser, Jr., Science Press, Princeton, 1979に記載されているようにクロム酸イオン含有溶液中でのアルミニウム表面の化学的変換の形で、または「Corrosion-Inhibitive Sealants and Primers」, Robert N. Miller, p.325-338k, Corrosion Control by Coatings, Ed. I. H. Leidheiser, Jr., Science Press, Princeton, 1979に記載されているようにコーティングにクロム酸イオンを浸み込ませることによって達成される。

クロム酸イオンベースの防食コーティングは軽量高強度アルミニウム合金の防食保護に重要であった。これは航空機用では支配的な防食コーティングである。困ったことに、クロム酸イオンに伴う重大な環境および健康上の問題があり、代替りのコーティング法の開発が必要とされている。

もう一つの実施形態において、本発明はアルミニウム合金の防食性コーティングとして電気活性ポリマーを対象としている。このポリマーは多価電解質と複合した導電性（電気活性）ポリマーで、アルミニウム用の防食コーティングになる。

本発明において、これ以降二重ストランド電気活性ポリマー（DSEP）と呼ぶ電気活性ポリマーは、従来のポリマー系ペイントと全く異なる機構でアルミニウム表面を保護するように設計されている。従来のポリマー系ペイントは金属と環境との間のイオン輸送に対するバリアとして作用し、化学反応に依らず物理的に表面を封鎖する。これに対し、DSEPは金属表面と強く相互作用して保護不動態層の形成を促進する。したがって、金属を隔離することによるのではなく、

金属上に良い不動態層を形成させることによって保護効果が発揮される。DSEPコーティングはある意味で、従来のポリマー・バリア塗料より陽極処理またはクロム酸イオン変換に近い働きをする。

しかし、DSEPのもう一つの性質により、DSEPは従来のクロム酸イオン・コーティングと大きく異なる。DSEPはクロム酸イオン変換や陽極処理などのクロム酸イオン・コーティングやバリア塗料コーティングより引っ掻き傷に対する耐性が大きい。これらのコーティングにおいて、腐食は引っ掻き部分から起こり、急速に広がってコーティングの広い範囲を損傷する。これに対し、本発明の新DSEPコーティングは引っ掻き傷に対する耐性が大きい。試験の結果、DSEPは引っ掻きが生じた表面を再塗装または修整しないでも保護するらしいことが分かった。

引っ掻きが生じた表面を保護する能力は、(1)初めのコーティングまたは塗装の間の不完全さ、即ちピンホールに対する許容度と、(2)使用時の摩耗や引っ掻きに対する許容度を意味する。換言すれば、相手先ブランドによる供給(OEM)にとっての経費節減、および被覆された金属の使用期間における再塗装の経費削減につながる。

引っ掻きのないコーティングにとって、DSEPの効果はクロム酸イオン・コーティングと同様であり、従来のバリア・ポリマー塗料より優れている。引っ掻き傷のあるコーティングについては、DSEPはクロム酸イオン・コーティングおよびバリア塗料より高性能である。

機械的試験は、DSEPコーティングが、点食、腐食、隙間形成を減少させるのに有効であり得ることを示唆する。点食、腐食、および隙間形成は外見を変化させることなく航空機構造を低下させるので、安全性の重要な指標である。原理的に、自己修復性のDSEPコーティングは従来の酸化アルミニウム不動態膜より柔軟性に優れ、もろさが少ないはずである。DSEPは従来の不動態酸化層より歪み割れ腐食に対する耐性に優れることが期待できる。歪みによる損傷が減少するということは、航空機、自動車および橋梁の安全性にも寄与する。

他の場合に、「Solution Porcessale Conducting Polymer: Polyaniline-Polyelectroly

te Complex], Linfeng Sun and Sze C. Yang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 328, 167 (1994)に記載されているように、ポリアニリンをNMPに溶解して非ドーブのエメラルジン・ベースとして表面上に塗装し、次いで酸で再ドーブすることができる(残念ながら、アルミニウム基板では酸による再ドーブは問題を引き起こす)。しかし、これらの可溶性ポリアニリンはアルミニウムの防食コーティングとして用いるには未だ弱点がある。

従来のポリアニリン・ポリマーには、アルミニウムの防食コーティングとして利用する際に、特に(1)非貴金属上に被覆する際の困難、(2)材料の熱および化学的不安定性、(3)金属とトップコート材料とへの接着性を強化するようにポリマーの物性を調節することの困難、(3)工業生産プロセスになじまない、等の弱点がある。

導電性ポリマーの防食性が知られて10年になるのにしては、基礎的な機構の研究の進歩は遅いように見える。「The Properties of Passive films on Metals」, J. B. Lumsden, p. 173, Corrosion Control by Coatings, Ed., I. H. Leidheiser, Jr., Science Press, Princeton, 1979 および「Anodic Coatings for Aluminum」, William C. Cochran and Donald O. Sprowls, p. 179, Corrosion Control by Coatings, Ed., I. H. Leidheiser, Jr., Science Press, Princeton, 1979に記載されているように、機構の研究の難しさは、従来の研究が殆ど全て430型ステンレス鋼上に電解メッキされた膜に関するものだったからである。

ポリアニリンの電気化学的重合の化学は、めっき溶液が活酸性(たとえば0.1 M HClO₄)であること、および印加電位が高アノード性(対SCE 1 V)であることを必要とする。この条件下では試験試料が破損するので、アルミニウム基板に対するこの種の防食の研究が報告されていないことは理解できる。このような条件下で実施できるのは、注意深く不動態化したステンレス鋼サンプル

ルに関する研究だけである。

ここに開示するDSEP複合体 (complex) は塗料に調合して、電気化学的合成によるコーティングの間にコート表面に及ぼされる損傷的プロセス条件を経ることなく金属表面に被覆することができる。

導電性ポリマー

従来の導電性ポリマーをコーティングに用いる際の困難さは、導電性ポリマーが(1)ドーパされた状態で不安定で、(2)加工性に欠けるという二つの性質に関係する。加工性に欠ける理由は導電性ポリマーが π -共役ポリマーであるという事実に起因する。非局在化した π 電子構造は硬いポリマー鎖と強い鎖間親和力につながる。したがって、従来の導電性ポリマーは溶解したり、熔融したり、他のポリマーとブレンドすることが容易にできなかった。

「Conversion Coatings—Chromate and Non-Chromate Types」, Nelson J. Newhard, Jr., p. 225, Corrosion Control by Coatings, Ed., I. H. Leidheiser, Jr., Science Press, Princeton, 1979に記載されているように、材料の不安定性は、アニオン性ドーパントが容易に失われたり、分離したりするからである。ドーパントは熱、湿気、雨水等によって容易に失われる。一旦ドーパントが失われると、ポリマーは導電性と電気活性とを失う。

加工性に欠けるため、従来の技術では導電性ポリマーを塗料様のコーティングとして用いず、アルミニウムを除く限られた範囲の金属(304SSなど)への難しいめっき技術が用いられた。いずれにせよ、電気化学的に有機ポリマーをメッキすることは、活性成分を被覆またはスプレー法で利用するのに比べて魅力の少ないコーティング形成技術である。

最近、上記Liu論文およびSun論文によって1992および1994年にポリアニリンの加工性を改善し、やっかいなめっきプロセスを回避できる方法が開発された。これらの技術はたしかに導電性ポリマーを金属表面上に被覆できるように改良することに成功した。しかし、(1)長期間の防食には安定性が不十

分である、(2) 接着性、混和性などコーティング材料に対する他の物性要求を満たさない、(3) 再ドーピングを必要とするため、塗料として製造するのが困難である、という3点で未だ欠陥がある。

New Scientist, Oct. 29, 1994, p. 24に記載されているように、最近ドイツの会社(Zipperling Kessler, Hamburg, Germany)が塩酸(HCl)をドーブしたポリアニリンを用いる防食コーティング用の処方を開発した。ポリアニリン粉末をラッカーと混合して被覆可能な処方とし、ポリマー膜のめっきの問題を回避するのである。NASAおよびLos Alamosでも同様の仕事をしている。これは進歩であるが、材料の安定性というより基本的な問題は解決されていない。ポリアニリン中のドーバントHClは熱による蒸発または雨水による溶出によって失われる。この従来技術の材料は、NASAのスペース・シャトルという特殊用途には、シャトルのブースタ蒸気が失われたドーバントHClを補給するので用いることができるかもしれない。しかし、通常の航空機用途にこのような状況はない。

官能基をポリアニリンに付けることによって導電性ポリマーを化学的に修飾する努力が払われた。置換基-Rが導電性ポリマー鎖のコンフォメーションに干渉して導電性を減少させるため、この努力は不成功であった。

ポリマーに溶解性を与えるために界面活性剤ドーバントが用いられた。ポリマーは有機溶剤に可溶になったが、ドーバントを失うことに依る材料の不安定性の問題は解決されない。

本発明は一般に二重ストランド電気活性ポリマーと、DSEPの合成と、そのDSEPで作られるコーティング処方と、そのコーティングを調製し処方する方法とそのコーティング自体とを含む。

本発明は、多価電解質と複合した導電性ポリマー・ストランドを含む。本発明に用いるのに適した多価電解質は、カルボン酸、スルホン酸、またはその塩などのアニオン性官能基を持つポリマーから選ばれ、たとえば、ポリスチレンスルホン酸またはその塩、ポリアクリル酸またはその塩、ポリ2-アクリルアミド-2-メチルー1-プロペンスルホン酸またはその塩、ポリブタジエン-マレイン酸またはその塩、およびポリメタクリル酸およびその複合体などがある。本発明の

導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド、ポリp-フェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリカルバゾール、ポリチエニレンビニレン、ポリアセチレン、ポリイソチアナフテン、または、これらの置換体から選ばれる。

多価電解質は、導電性ポリマーの電荷とバランスし、またコートされる金属と結合することができる「A」官能基と、ポリマーの物理的・化学的性質を修飾する「R」官能基を含む。好ましい実施態様において、A官能基はアニオン性官能基、好ましくはカルボキシレートおよびスルフォネートがよい。好ましい実施形態におけるR官能基は、基板への接着力の強化と、高湿度環境での膨潤の減少と、トップコートへの接着または結合性の賦与と、他のポリマーとの混合性の賦与と、硝子転移温度の調節とのために用いられる。R官能基は、好ましい実施形態において、アクリル酸メチル、エチルアクリレート、アクリルアミド、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、H、CH₃、C_nH_{2n-1} (n=2-10) からなる群から選ばれる。

図面の簡単な説明

第1図は、0.5N NaCl中でのポテンシオダイナミック試験の後で撮った、DSEPでコートされたAl 7075の写真である。

第2図は、第1図と同じ条件下で試験した、点食が見られる対照サンプル（コートなし）の写真である。

第3図は、刻線付きの第1図のサンプルの写真である。

第4図は、第3図のサンプルの引っ掻きのある部分の620倍のSEM図である。

第5図は、第2図と同様のコートなしAl 7075サンプルの720倍のSEM図である。

第6図は、コート付きおよびコートなしのAl 7075サンプルのダイナミックスキャンのグラフである。

第7図は、(1) DSEPと、(2) 陽極処理および1N H₂SO₄処理とによる不動態化の比較のグラフである。

第8図は、提案された不動態膜形成の静電気ロック機構の概念図である。

第9図は、エポキシコートしたA1 7075-T6のポテンシオダイナミックス走査の図である。

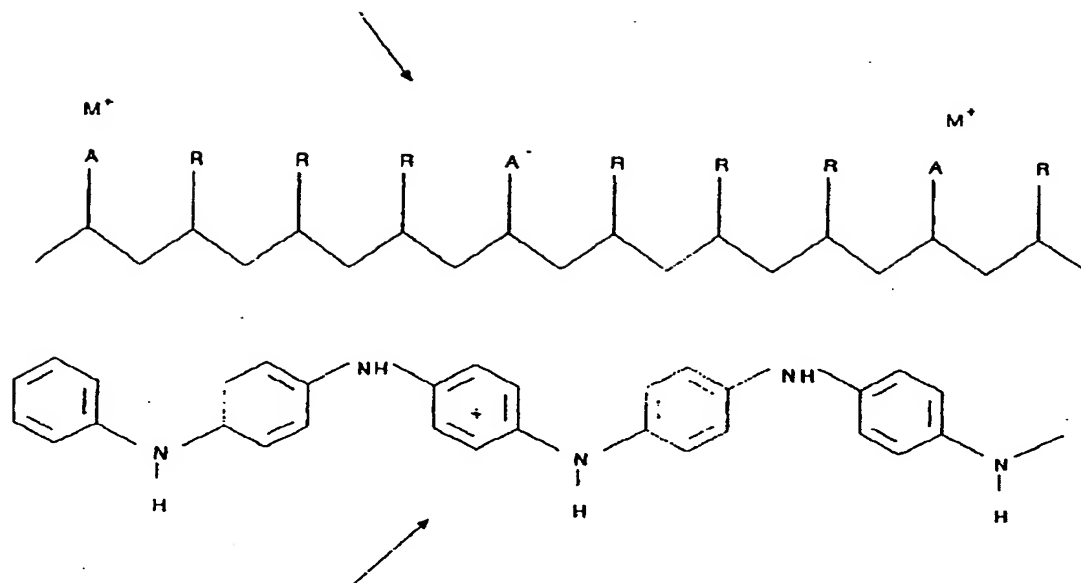
第10図は、電気活性ポリマーのアンダーコートを施した、または施さないA1 7075-T6の電気化学的インピーダンス分光法走査の図である。

第11図は、電気活性ポリマーのアンダーコートを施した、または施さないA1 7075-T6のトップコート（エポキシ）したサンプルの電気化学的インピーダンス分光法走査の図である。

実施形態の説明

本発明はかつてロードアイランド大学で開発された従来型の二重ストランド導電性ポリマーの改良に関する。本発明の好ましい実施形態は、二重ストランド電気活性ポリマーの第2ストランドとしてコポリマーの、または修飾された、多価電解質の使用を含む。DSEPはアルミニウム合金のための防食コーティング、および鋼用のプライマとして用いるように設計されている。この新材料の分子構造を下に図示する。それはポリアニリンと修飾多価電解質との二重ストランド・ポリマー複合体の構造を持つ。それはロードアイランド大学のS. C. Yangの研究室で開発された。一連の分子複合体を合成するために、鋳型誘導合成法が用いられた。ポリアニリンとポリアクリル酸との分子複合体がねじれたコポリマーとして隣接して並んでいるということを証明するに十分なデータが集められた。その構造は、二つのストランドのポリマーが一緒に捻られ、ストランド間の強い結合が分子複合体を安定させているDNAの二重螺旋構造に類似している。

ストランド#2： アニオン性ビニル・コポリマー



ストランド#1： ポリアニリン・ラジカル・カチオン

二重ストランド電気活性ポリマー

この二重ストランド導電性ポリマーは、材料の安定性と加工性の問題を解決する構造設計を考慮に入れたものである。アニオン性官能基（-A）は第二ストランドと結合する。ポリマー・ドーパントがポリアニリン鎖と強く結合し、したがってドーパントが熱、水、または溶剤によって失われないため、材料の安定性が改善され、通常的环境下では安定である。いくつかの材料を290℃まで加熱試験し、熱的に安定であることが分かった。他の導電性ポリマーは、この温度までの導電型での安定性を示さない。第二ストランドがあるということはまた、適当な官能基（-R）を付けることによりその構造を幅広く修飾できることにも繋がり、したがって加工性の良い材料が得られる。分子構造設計により、可溶性や熔融加工性のポリマー・ブレンドを合成することも可能である。

数組の研究者が可溶性の単ストランド・ポリマーを鋼基板のコーティングに用

い、これらのコーティングは鋼に対してある程度の防食性を示した。同じ単ストランド・ポリマーをアルミニウム表面に用いることは、これらのコーティングが必要とする酸による再ドーブ・プロセスが下地のアルミニウム金属を損傷するためできない。これらの単ストランド・ポリマーは、接着性、弾性、その他実用コ

ーティング材料に必要な性質を最適化するために必要な分子構成ブロックを有しない。単ストランド・ポリマーはコーティング用途の要件を満足できないが、二重ストランド・ポリマーは材料物性に対する複数の要請に応えるように構造が調節できるため、実用的で効果的なコーティングである。

好ましい実施形態において、新しい二重ストランド・ポリアニリン(DS-PAN)は、ストランド#1がポリアニリンである二つの直鎖状ポリマーの分子複合体である。ストランド#2は、イオン性および非イオン性の官能基、AおよびR、を有するビニル・コポリマーである。

ポリアニリンは、その導電型においてラジカルカチオンである。構造中+印を付した非局在電荷はポリマー鎖に沿って移動でき、ポリマー鎖間を移動して電気を伝えることができる。この型の電荷キャリア(文献ではpolaronと呼ばれる)は、ポリマー鎖の状態を損傷することなく可逆的に(電子注入により)注入または除去できる。

ポリマーに正電荷を注入するということは、電荷移動反応あるいは一種の酸化反応である。電荷を可逆的に注入または除去できるということは、ポリマーが可逆的に酸化または還元できるということである。従って、ポリアニリンは周囲と可逆的に電子を交換することができる電気活性材料である。酸化還元反応におけるその可逆性は蓄電池やエレクトロクロミック・デバイスに利用されてきた。我々の最近の試験データは、この新奇な防食効果がポリアニリンの電気活性によるものであることを示している。

ポリアニリンの電気活性は新奇な防食効果にとって有利な性質であるが、防食コーティングに必要な性質はこれだけではない。これが実用的な防食コーティングとして使用されるために必要な他の数多くの性質がある。加工面では、金属表面に容易に接着性よくコートできなければならない。熱、湿気、および侵食性環境で安定な材料であるかどうかというような材料の耐久性が必要である。電気活

性ポリマーをアンダーコートとして用いる場合には、トップコートとの接着性が重要である。他のポリマーとのブレンドが必要な処方の場合には、電気活性ポリマーは他のポリマーとの混和性または架橋を促進する官能基が必要である。

以前の研究者たちは材料の性質に対するこの重複した要請に気づいていた。彼らはポリアニリン主鎖に官能基を付けることによって溶解性を改良したが、ポリアニリンに化学的に置換を行うことによって電子的性質と電気活性が劣化した。非局在荷電子構造を損なうことなくポリアニリンに多くの置換基を付けることはできない。ドーパントの改良の努力も行われた。この方法で加工性（溶解性）の問題は多少緩和されたが、より基本的な材料の安定性の問題は解決されなかった。

我々は二重ストランド電気活性ポリマーを合成する戦略を展開した。二重ストランド・ポリアニリン（DS-PAN）の一般式は上記の通りである。

DS-PANには、（１）コーティング用途に必要な材料の性質を満足させるために官能基AおよびRに結合する多くの場所が第二ストランドにある、（２）第二ストランドは、共有結合に依らないでポリアニリンと結合するので、ポリアニリンの電子的性質と電子活性を劣化させることなく物性調節の目的を達することができるという利点がある。

ストランド間の結合（ファンデルワールス結合、静電気結合、水素結合）は共有結合より弱い、結合数の多さで補償される。二つのストランドの隣接配置（鋳型誘導合成手法で確保される）が二つのストランド間に多くの接点を与え、弱いが長い範囲にわたる数多くの結合を可能にする。我々は以前にDS-PANの安定性を試験し、熱、湿気、溶剤、およびUV照射に対して非常に安定であることを見出している。

我々の研究に依れば、アニオン性官能基 A^- は、（１）ポリアニリンに対するドーパントとしてポリアニリン上の易動性正電荷をバランスし（このドーパントは共有結合していて熱や溶出によるドーパント消耗がない）、（２） $A^{1+3}(M^+)$ を含む金属の不動態層への結合基として働く（この結合基がコーティングの金属基板との接着を強化する）という二つの利点に寄与している。

第二ストランド上のR基はたとえばエステル基（ $R = -COOCH_3$ ）である。この場合、ビニル・コポリマーはポリ（アクリル酸-コ-アクリル酸メチル）で

ある。この型のD S - P A Nは溶剤型塗料として用いることができ、均一に被覆したアルミニウム7075-T6のサンプルを作るのに最も便利である。前節に述べた試験データはこの型のコーティングに基づくものである。

二重ストランド電気活性ポリマーの合成

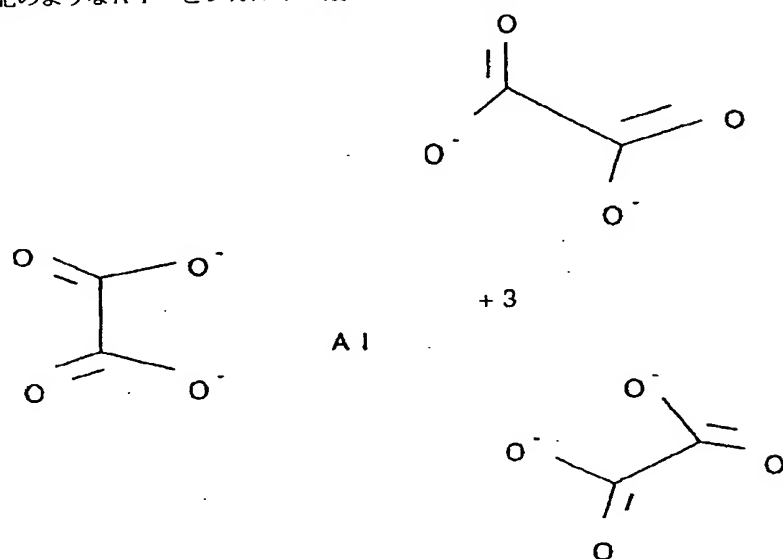
上に示して説明したポリマー複合体を合成するために、我々は合成の戦略を考案し、実施した。この方法では第二ストランドであるビニル・コポリマーを分子鋳型として用いた。溶解したビニル・コポリマーを含む溶液に第一ストランドのモノマー（アニリン）を加えた。溶液の条件を調整することにより、アニリン・モノマーがビニル・コポリマー（鋳型）の直鎖に吸収されて鋳型：アニリン・アダクトができる。鋳型とアニリン・モノマーとの間の結合力は静電的吸引力（対イオン結合）および水素結合である。鋳型：アニリン・アダクトの適当な処理の後に、溶液中に酸化剤を加え、吸着または結合したアニリン・モノマーを重合させる。重合したアニリンが鋳型の輪郭をなぞるため、鋳型分子とポリアニリン分子は分子複合体を作る。二重ストランド複合体の構造は、組成、構造、物性構造に関する研究の組み合わせで証明された。

鋳型：アニリン複合体の三次構造が二重ストランド複合体のモルフォロジーを制御するということを以前に報告した。たとえば、鋳型：アニリン・アダクトが延びた鎖の構造を採るようにすると、重合した二重ストランド複合体は繊維状のモルフォロジーを持つことが分かった。鋳型：アニリン・アダクトが緊密なコイル構造を採ると、重合した複合体は球状のモルフォロジーを採ることが分かった。ポリマー複合体のモルフォロジーおよび形状の制御が鋳型：アニリン・アダクト段階における制御で行われるため、この合成戦略は鋳型誘導合成と呼ばれた。

実施例 I

この実施例において、アルミニウムの電気活性防食コーティングの分子設計を説明する。設計は不動態化を促進する塗料処方よりなるが、緩やかな構造の金属水酸化物の生成を避けるものである。この実施例では酢酸エチルに可溶なD S E Pを用いた。詳しくは、ポリアニリン：ポリ（アクリル酸-コ-アクリル酸メチル）の酢酸エチル溶液で塗料処方を構成した。この処方中のポリマーは20重量

%であったが、10～40%の範囲でよい。この塗料処方をアルミニウム合金7075-T6に被覆したところ、電気活性コーティングが金属の Al^0 をより高い酸化状態の Al^{+3} に変換する酸化剤として働くため、酸化アルミニウムの不動態層が形成された。酸化されたアルミニウムの一部は空気中の酸素と結合して酸化物層を作り、一部は電気活性ポリマーの負に荷電した官能基を引きつけて金属：ポリマー複合体を形成した。後者の場合の結合は有機キレート剤とのアルミニウム中心の分子複合体に類似している可能性がある。この分子複合体の低分子における例は、下記のような Al^{+3} とジカルボン酸との分子複合体である。



アルミニウムのオキソ複合体のその他の例には、キレート剤がピロカテコールおよび8-キノリノールのものがある。(W. A. Cotton and G. W. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd Ed., Wiley & Sons, N. Y., 1972, p. 271)

ポリアニリン：ポリ（アクリル酸-コ-アクリル酸メチル）の構造設計を塗料として用いた。これを酢酸エチルに溶解した。可溶性で被覆できるため、電気化

学的重合に伴う問題が回避できる。さらに、溶剤として水を用いないため、この塗料処方で生成する乾いた酸化アルミニウムと Al^{+3} /ポリマー複合体のように

保護性に優れる不動態層にならない水和した酸化アルミニウム即ち水酸化アルミニウムの生成が防止できる。

第一ストランドであるポリアニリンは金属（鉄、鋼、アルミニウムなど）に対して陽性の酸化電位を有する電気活性ポリマーである。したがって、金属表面に被覆すると電気活性ポリマーが金属表面からポリマーへの電子移動を促進する。この電気活性ポリマーは導電体（あるいは半導体）でもあるので、多くの電荷が移動することができ、多くの電荷が金属から電気活性ポリマーに移動する。化学的には、アルミニウムの表面原子は高い酸化状態にあると見なすことができる。アルミニウム原子の一部は酸素と結合して酸化物になり、一部は Al^{3+} / ポリマー複合体になる。これらの膜は両者とも金属の腐食を防止する不動態膜である。スプレーまたは刷毛を用いる塗料の被覆でこの処方を使用できるが、従来型の水溶性のポリアニリン：多価電解質複合体は金属表面を保護することができない。比較のために、水またはエタノールに溶解した従来型のポリアニリン：ポリアクリル酸複合体をアルミニウム 7075-T6 基板に被覆した。従来型の材料はアルミニウム表面に腐食と点食を生じ、ポテンシオダイナミック試験でアルミニウム保護の効果が非常に少ないことが示された。

カルボキシレート官能基を有する第二ストランドは、金属基板へのコーティングの強い接着を助ける。第一に極性の官能基が金属酸化物表面への接着を強化する。第二に、静電気吸引力 (M^+ と A^- との静電気吸引力で説明される) による Al^{3+} / ポリマー複合体の生成、または配位子-金属複合（前掲と同様）がコーティングと金属基板との接着を強化する。

強い接着力の存在と結合の性質は比較試験によって支持された。同じポリアニリン：ポリ（アクリル酸-コアクリル酸メチル）の酢酸エチル溶液を（1）磨きたてのアルミニウム 7075-T6 基板と（2）きれいな硝子のスライドに被覆した。被覆は、浸漬と乾燥の繰り返し、水平においた基板の上に数滴の溶液を落とす、あるいは刷毛塗りなどの方法で行うことができる。コーティングの厚みは約 1 マイクロメートルであった。コーティングが乾燥した後、両方のサンプル

の表面に粘着テープ（スコッチテープ）を付けて接着試験を行い、引き剥がした

。硝子基板上のコーティングはアルミニウム基板上のものより接着力が弱かった。さらに、塗料溶液の調製に用いた溶剤である酢酸エチルを入れたビーカーに両サンプルを浸けると、アルミニウム上の薄い塗膜は再溶解しないが、硝子上の塗膜は容易に溶解した。この現象は前述のポリマー／金属接着のためのドーピングと矛盾しない。

二重ストランド・ポリアニリン：ポリ（アクリル酸－コ－アクリル酸メチル）
の鑄型誘導合成

ステップ I

カルボキシル基とアニリンモノマーのモル比を2：1～1：1の範囲にした。得られたポリマー複合体は水、メタノールおよびエタノールに可溶、または懸濁可能であった。ポリアニリン：ポリ（アクリル酸）複合体の合成法は共同発明者の一人（上記のS. C. Yang）が報告しており、その報告の手順に従った。

ステップ I I

ステップ I で調製したポリアニリン：ポリ（アクリル酸）複合体をメタノールに溶解した。この溶液にエステル化反応の触媒として触媒量のベンゼンスルホン酸またはトルエンスルホン酸を加えた。この溶液を3日間還流させた。エステル化反応によってカルボン酸基の一部が酢酸メチル基に変化した。このため複合体のメタノールに対する溶解度が低くなり、ポリマー複合体が溶液から沈殿した。この沈殿を濾別し、酢酸エチルに溶解させた。エステル化度を高くしたければ、沈殿を酢酸エチルとメタノールの1：1混合物に再溶解し、再び沈殿が生成するまで還流するとよい。この沈殿は純酢酸エチルに溶解するが、酢酸エチルとメタノールの1：1混合物には溶解しない。反応生成物はポリ（アクリル酸－コ－メチルアクリレート）であった。

被覆は浸漬と乾燥の繰り返し、水平においた基板の上に数滴の溶液を落とす、あるいは刷毛塗などで行うことができる。被覆の厚みは約1マイクロメートルであった。

試験データ例 I

新規の電気活性ポリマーとして、二重ストランド・ポリアニリン：ポリ（アク

リル酸-コ-アクリル酸メチル) (すなわちPAN: Poly (AA-co-M A)) を用いた。A17075-T6に被覆したこの新ポリマーの試験結果をこの節で述べる。

アルミニウムサンプルの表面に新ポリマーを被覆した。PAN: Poly (AA-co-MA) は酢酸エチルなどの有機溶剤に溶解して均一なコーティング処方とした。この溶液を2×2インチのアルミニウム7075-T6試験片に被覆した。最終の被覆厚みは約1マイクロメートルであった。

第1図および第2図は被覆したサンプルとしないサンプルの0.4N NaCl 溶液の腐食性環境中での耐腐食性の対比を示す。食塩溶液に2週間接触した後、被覆しないアルミニウムサンプルは表面に広範囲の点食を示す(第2図)が、被覆したサンプルは腐食の徴候を示さない(第1図)。このことは電気活性ポリマーがアルミニウムを腐食から保護するのに有効であることを示している。

この試験においては、トップコートは被覆しないで電気活性ポリマー膜が直接塩水に接するようにした。この試験で使用した電気活性ポリマーは水に対して浸透性であり、バリア型のポリマー塗料とは異なる。したがって、この実施例における防食機構は、水と塩に対するバリアとして働く(エポキシ・コーティングなどの)従来のポリマーコーティングの防食機構と同じであり得ない。この試験でのコーティングは水で膨潤するが効果を発揮するために膨潤は必要ではない。

第3図は電気活性コーティングが表面の引っ掻き傷に対して耐久性があることを示す。被覆したサンプルを初めにかみそりの刃で刻線し、次いで0.5N NaCl 溶液に7日間浸漬した。比較のため、被覆していないアルミニウムサンプルを表面引っ掻きなしで同じ溶液に浸漬した。7日後、第3図のサンプルの引っ掻き線は光沢を保っていた。対照的に、被覆しなかったアルミニウムサンプルは第2図と同様の多くの点食を示し、表面は水酸化アルミニウムの厚い灰色の層で覆われていた。第3図の刻線部分の金属表面は保護されていたが、第2図のコーティングされていない金属表面は腐食していた。

第4図は0.5N NaCl 溶液に7日間浸漬した後の第3図のサンプルの刻線部分を拡大(620倍)したSEM写真である。写真の上4/5は刻線した部

分である。写真の下1/5は電気活性ポリマーコーティングを示す。白いフレークはかみそりの刃で表面を刻線したときに切れたポリマー断片である。引っ掻かれた表面は、同じ塩溶液試験を経た第2図のコートしていないサンプルの表面と比べて比較的なめらかである。第5図において、第2図と同様のサンプルの表面が7日間塩溶液に浸漬したのち粗くなっている。これは腐食生成物に覆われた表面のモルフォロジーと一致する。

我々の初期の機構の研究は、アルミニウム金属表面にポリマーを被覆すると電気活性ポリマーが不動態層の形成を促進することを示唆する。

第6図において、二つのポテンシオダイナミック走査は不動態膜形成の徴候と、優れた防食性を示す。アルミニウムサンプルのポテンシオダイナミック走査において、0.5N NaClの試験電解質中でのアルミニウムのコートしたサンプルとコートしないサンプルの電気化学的挙動は対照的である。コートしていないA17075-T6は僅かな駆動電圧（陽極- E_{corr} 間で-20mV）で激しく腐食される（電流密度が $1000\mu A/cm^2$ を越えて拡散限界電流値に近づく）。対照的に、コーティングしたサンプルの電流密度は駆動電圧が陽極- E_{corr} 間で-20mVの場合でも非常に低い。コートしたサンプルに対する腐食電流はコートしていないサンプルより少なくとも100倍小さい。コートしたサンプルの分極曲線によって示される急激に増大する耐食性は基板表面上の密な不動態層の形成と一致する。

第7図において、二つのポテンシオダイナミック曲線はコートしたアルミニウムと陽極処理したアルミニウムの不動態層形成の特徴を示すが、電気活性ポリマーでコートしたサンプルが陽極処理したサンプルより非常に低い腐食電流を示す。電気活性ポリマーは非常に高性能の保護層の生成を促進するようである。

この電気活性ポリマー・コーティングを鋼のサンプルに塗布した。電気活性ポリマーの酢酸エチル溶液に鋼のサンプルを浸漬した後、鋼の表面は灰黒色に変化し、不動態層の生成を示す。このサンプルをコートしていない鋼のサンプルと共に0.5N NaCl溶液に浸漬した。コートしていないサンプルは1日で錆の

生成を示したが、コートしたサンプルは緑青色領域のパターンを示したが腐食の

兆候は見られなかった。

考察

自己放電による不動態化

これは導電性ポリマー／鋼系2について、不動態を維持する能力を説明するために提案した機構である。我々は、我々の導電性ポリマー／アルミニウムの防食性がこの機構に合致するかどうかを決めるための試験を行った。

以前の研究によって提案されたこの機構において、導電性ポリマーの開回路電圧は保護したい基板の不動態領域にある。コーティングと基板とを溶液中に入れると、電気化学系の挙動は基板をその不動態領域内に陽極的に分極して保護するのに等しい。引っ掻きに依って露出した基板部分が不動態領域の電位に維持されるであろうから、この機構において、コーティングはある程度の損傷許容度を有するであろう。

A17075上の二重ストランド・ポリマー (PAN: Poly (AA-co-MA)) について行われた初期の研究において、0.5N NaCl環境中のコートしていない合金に関して、導電性ポリマーが安全に基板を局在化する不動態領域がない (第6図のコートしていないサンプルの分極曲線参照) ことに留意されたい。コートした合金の0.5N NaCl中での開回路電位 (第6図および第7図) は、コートしていない裸の合金の開回路に非常に近く、コーティングによる基板の分極はほとんどないということを示唆している。さらに、アルミニウム合金上の導電性ポリマーコーティングに対する不動態領域はその合金の降伏電位より十分高い。

静電気結合

二重ストランド導電性ポリマーの分極の間にカルボキシル基の脱プロトン化が起こり、導電性ポリマー中に正味の負の電荷が生じる。電気的中性を維持するためにはこれをバランスしなければならない。この負電荷とバランスする陽イオンの一つは基板の溶出による Al^{3+} イオンであろう。電気活性ポリマー中のカルボ

キシルイオン (A^- で示す) は、多座ポリマーと正に荷電したイオンとの間の結合と同様に、不動態層中のアルミニウムイオン (M^{3+} イオン) と結合するであろ

う。

逆に荷電したイオン同士の静電気吸引力は不動態層を安定化し、金属イオンが導電性ポリマーを通過するのを基本的に防止する。アルミニウムイオンが溶液中に溶出しにくいということが、おそらく密で安定な不動態層ができる理由である。第6図に示したサイクリックポラリゼーションデータは、(対SCE) -750ないし0ボルトの広い電位範囲にわたる強い不動態膜を示す。低い受動電流は電気的中性の維持のための陽イオンの流れを防止するので、このことはイオン防止機構を支持すると考えられる。受動電流密度を用いる計算は結合した陽イオンの層が約4000Åの厚みを持つであろうことを示している。これは深さ検知XPSによって測定できるはずである。イオン上の電荷は結合エネルギーにより測定できる。曲線の形は等しいが、電流密度は陽極処理溶液の方が高い。陽極処理した場合考えられる唯一の機構は、 Al^{3+} イオンを離して強い酸化物不動態膜を形成することである。

静電気結合機構のもう一つの非常に重要な特徴は、同種電荷の反発である。塩素陰イオンはこれらの合金の局部腐食損傷である点食の原因になる。負に荷電した導電性膜はこれらのイオンを反発し、金属表面から効果的に遠ざける。したがって塩素イオンは金属を損傷しない。

この機構を支持する他の経験的定性的なデータには腐食性環境にさらした後に認められる接着性の増加がある。これは陽イオンと陰イオンの間の静電気結合が露出の間に生成すれば期待できる。

コーティングから基板に達する引っ掻きの後の腐食からの保護もまた予測できる。引っ掻き傷の領域で生じた Al^{3+} イオンは単に導電性ポリマー全体の電気的中性を保つために金属表面に結合し続ける。0.5N NaClに1週間浸漬した後、引っ掻き傷が保護されていることは第4図に示した。

実施例 I I

実施例 I において二重ストランド・ポリマー (PAN: Poly (AA)) を

合成し、引き続き化学的修飾により防食塗料に適するようにその疎水性を調節する方法を開示した。この実施例において、コポリマー中に望ましい官能基 (R)

を既に持っている分子鋳型を用いて構造の調節を行う方法を開示する。

I I A

電気活性コーティング材料ポリ（アクリルアミド-コ-アクリル酸）：ポリア

ニリン

1. 鋳型：（アニリン）アダクトの生成

0.022モルのカルボキシル基を有する2.74gのポリ（アクリルアミド-コ-アクリル酸）（ナトリウム塩、分子量200,000、70%カルボキシル、Polysciences製）を25mlの3M塩酸で処理し、塩型を完全に酸型に変換して溶液から沈殿させ分離した。上澄液を傾斜し、沈殿を蒸留水で3回洗浄して低分子電解質を除去した。沈殿を次に25mlのDMPに溶解し、1mlのアニリン（0.011モル）を加え、0.5時間攪拌した。

2. 鋳型：（アニリン）アダクトの中のアニリンの重合

50mlの3M HClと、1mlの3M FeCl₃とを加えた後、1.25mlの30% H₂O₂（0.011モル）を滴下した。2分間以内に溶液は緑色になった。反応は8時間で完了し、暗緑色溶液が調製された。生成物溶液はDMF、DMSO、およびNMPに可溶であった。

粗生成物溶液を水に加えると沈殿が析出した。新しい湿った沈殿はDMFに溶解するが、乾燥するとDMFに不溶になる。乾燥した沈殿は0.1M NaOHに可溶である。

I I B

コーティング用途の電気活性ポリマー、ポリ（エチレンマレイン酸）：ポリア

ニリン

1. 鋳型：（アニリン）アダクトの生成

1.4gのポリ（エチレン-無水マレイン酸）（0.022モル-COOH）
および

25mlの水を70℃に5時間加熱した。1mlのアニリン（0.011モル）を加えたところ白いゲルが生成した。25mlの水を加えて白いゲルを溶解し、3時間攪拌した。

2. 鋳型：(アニリン) アダクト中でのアニリンの重合

25 ml の 3M 塩酸、0.5 ml 3M FeCl_3 および 1.25 ml 30% H_2O_2 (0.011 モル) をこの順で加えた。8 時間後均一な暗緑色の溶液が得られた。

II C

コーティング用の電気活性ポリマー：ポリ(メチルビニルエーテル-コマーレイン酸)：ポリアニリン

1. 鋳型：アニリン・アダクトの生成

3. 83 g のポリ(メチルビニルエーテル-コマーレイン酸)を 100 ml の蒸留水 (0.044 モル- COOH) に溶解した。次に 2 ml のアニリン (0.022 モル) を加えて 4 時間攪拌した。

2. 鋳型：アニリン・アダクト中でのアニリンの重合

100 ml の 3M 塩酸、1 ml の 3M FeCl_3 および 2.50 ml 30% H_2O_2 (0.022 モル) をこの順で加えた。8 時間後均一な暗緑色の溶液ができた。

上記の複合体で比が $\text{An} / -\text{COOH} = 1$ および 2 のものも合成した。両者ともコーティング用に適している。

実施例 III

コーティング系：電気活性ポリマー・アンダーコートとバリア・ポリマー・トップコート

電気活性ポリマーをアルミニウムおよび鋼のサンプルのアンダーコートとして用い、エポキシ・トップコートを被覆した。このコーティング系は防食の増進と、色の選択の容易さと、トップコートの光沢のある仕上げに利点があった。

実施例 1 および 2 の電気活性ポリマー・コーティングはアンダーコートとして

また有機溶剤と酸化チタン顔料を含む商業用エポキシ・トップコートとして用いることができる。トップコートが乾燥した後、サンプルを 0.5 N 塩化ナトリウム溶液に同じ条件で接触させたサンプルについてポテンシオダイナミック分析お

よび電気化学インピーダンススペクトル分析にかけた。

第9図は裸のアルミニウムに白色エポキシ(25 μ m)コートを施した対照サンプルの0.5N塩化ナトリウム中でのポテンシオダイナミック走査の結果を示す。これは典型的なバリア型のエポキシ・ポリマー・コーティングの防食性を示す。アルミニウム基板と、同じ厚みのスプレー被覆したエポキシ(25 μ m)を被覆した厚み2 μ mのポリアニリン：ポリ(アクリル酸-コ-アクリル酸メチル)を含む比較サンプルも同じ条件で試験した。電気活性ポリマー・アンダーコート付きのサンプルの腐食電流は非常に小さく、ポテンシオスタット装置の測定下限以下(EG&G, Princeton Applied research Model 273 Potentiostat/Galvanostat)であり、ポテンシオダイナミック走査は見られなかった。そこで、電気化学的インピーダンス・スペクトル法(EIS)を用い、0.5N塩化ナトリウム溶液中での長期試験を行った。食塩溶液中に2週間浸漬した(同じコーティング厚みの)サンプルについての比較試験結果を第10図および第11図に示した。EISの結果は電気活性ポリマーのアンダーコートを施したアルミニウム上のエポキシ・コーティングが、電気活性アンダーコートなしのエポキシ・コーティングより効果が大いことを示している。電気活性アンダーコート付きのエポキシの電気化学的インピーダンスの値は、アルミニウムの上の同じエポキシコーティングについての値より一桁大きい。

実施例 I V

実施例1および2の電気活性ポリマーを市販のエポキシと混合して接着性ブレンドとし、防食コーティングとしてアルミニウムおよび鋼表面に被覆した。

この実施例では、市販の透明な二液エポキシを用いた。この2成分は(1)エポキシ・ポリマーと(2)二官能性アミンを含む硬化剤とである。硬化剤を導電性ポリマーと混合し、硬化剤/ポリマー重量比が80/20重量%になるようにした。導電性ポリマーは硬化剤に対して10ないし40重量%に混合してよい。実施例1および2の電気活性ポリマーを硬化剤と混合してよく混和した電気活性硬化剤とした。この電気活性硬化剤を金属表面に被覆する前にエポキシと混合し

た。電気活性エポキシはアンダーコート、プライマー、または単独のコートとして有効である。

これまでの記述は本発明の個々の実施例に限られている。しかし、発明に変更および修正を加えることによって本発明の利点の一部または全てを実現できることは明らかであろう。したがって、付記した請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲に含まれる全ての変更および修正を含むものである。

【図1】



FIG. 1

【図2】

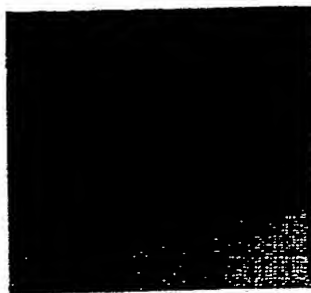


FIG. 2

【図3】

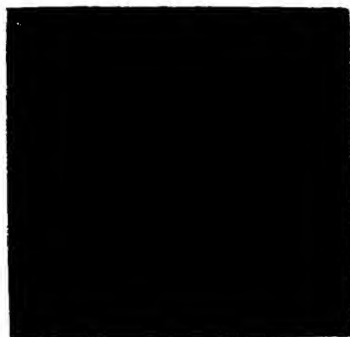


FIG. 3

【図4】

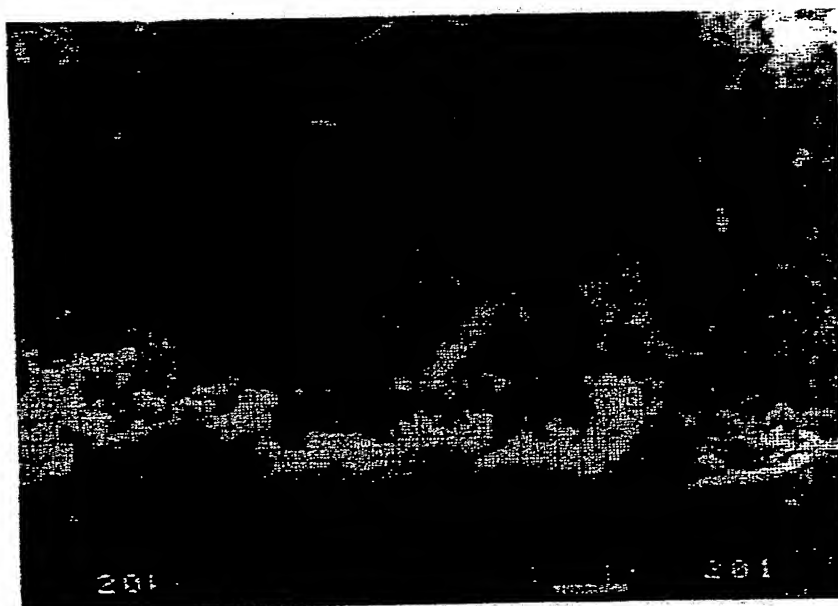


FIG. 4

【図5】

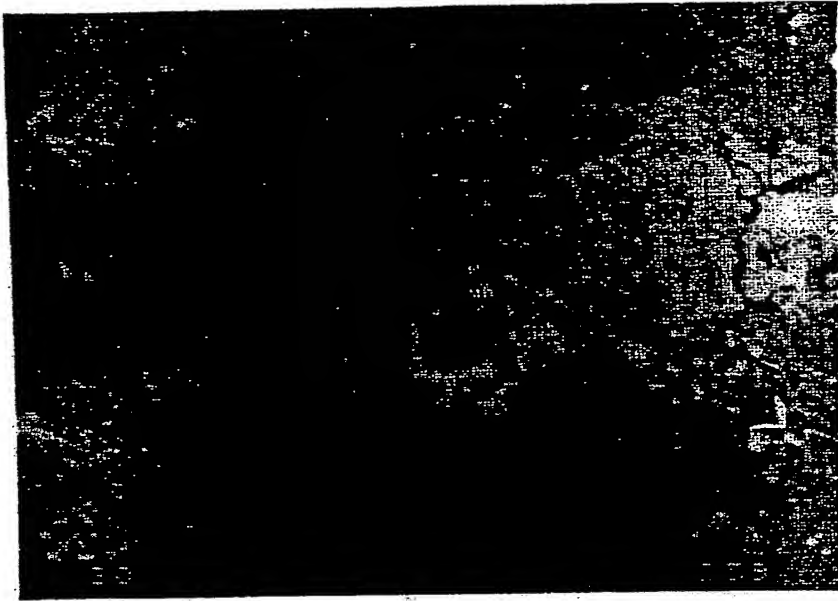


FIG. 5

【図6】

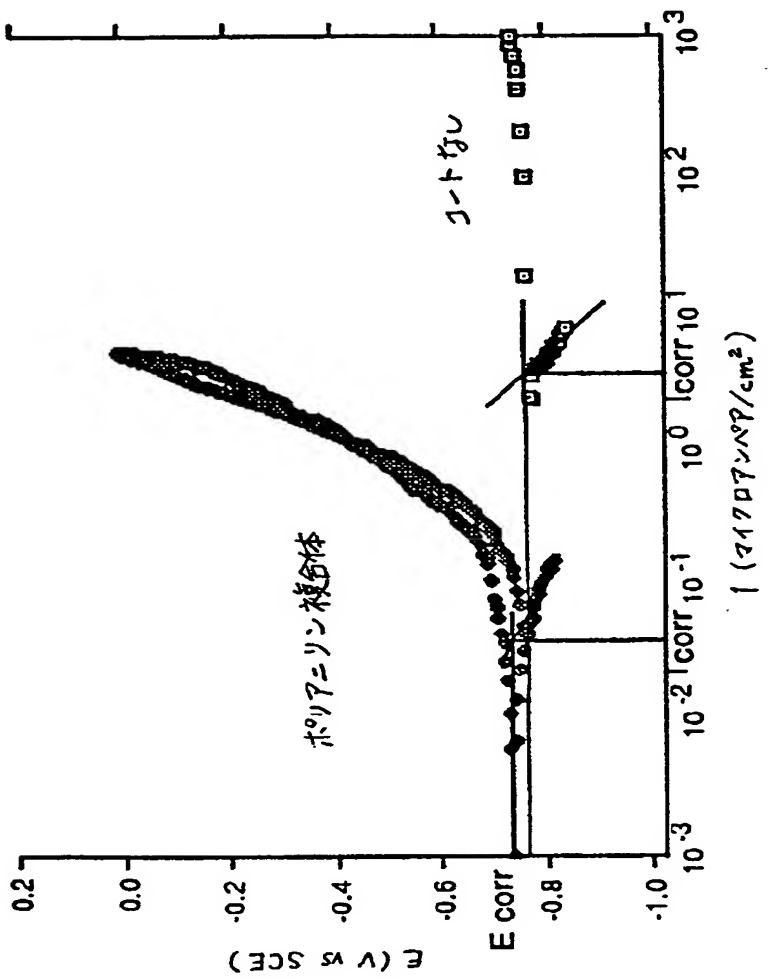


FIG.6

【図7】

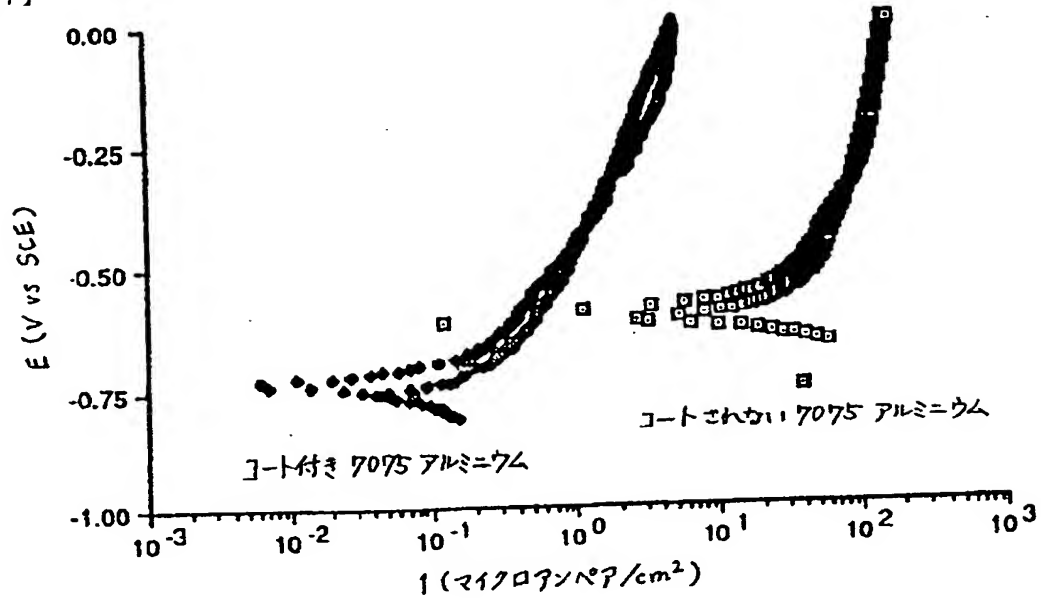


FIG.7

【図8】

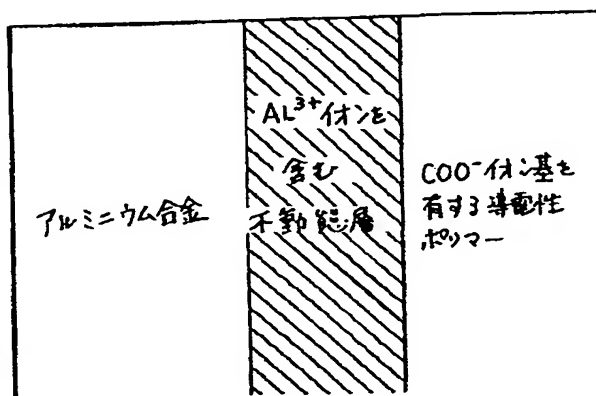


FIG.8

【図9】

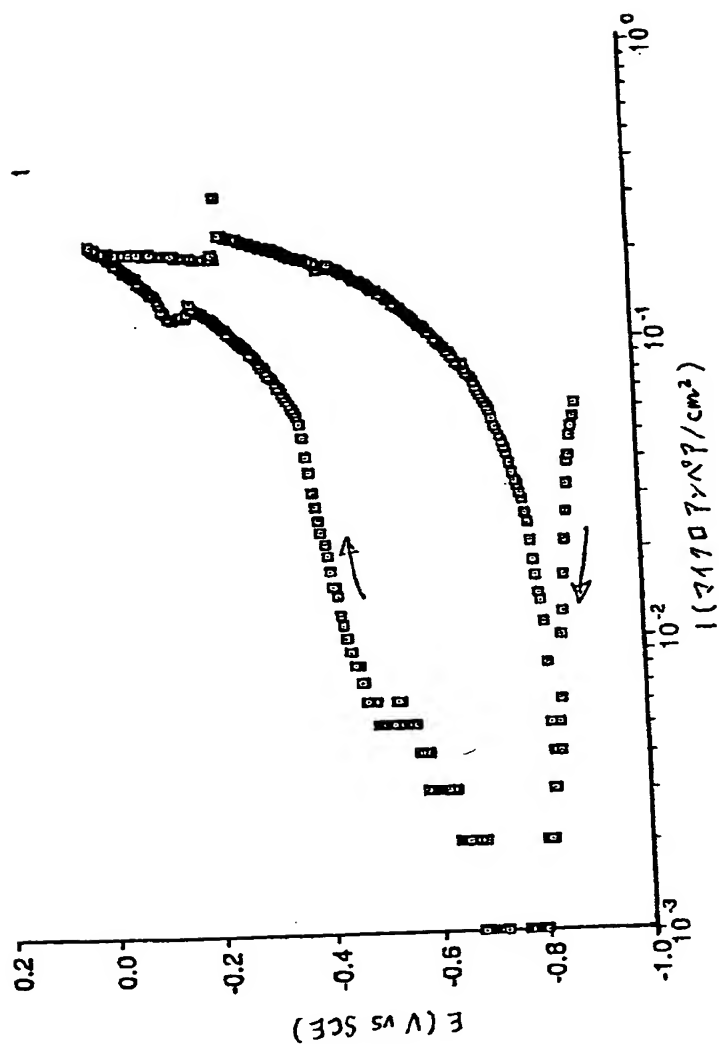


FIG.9

【図10】

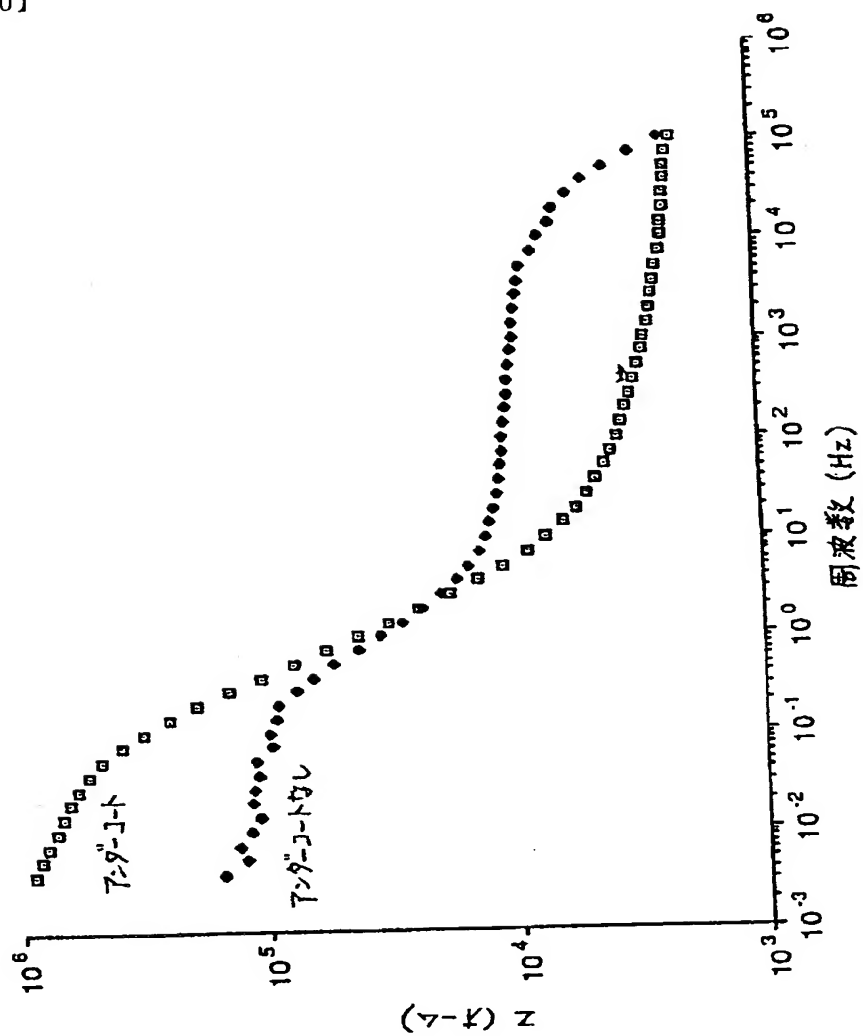


FIG.10

【図11】

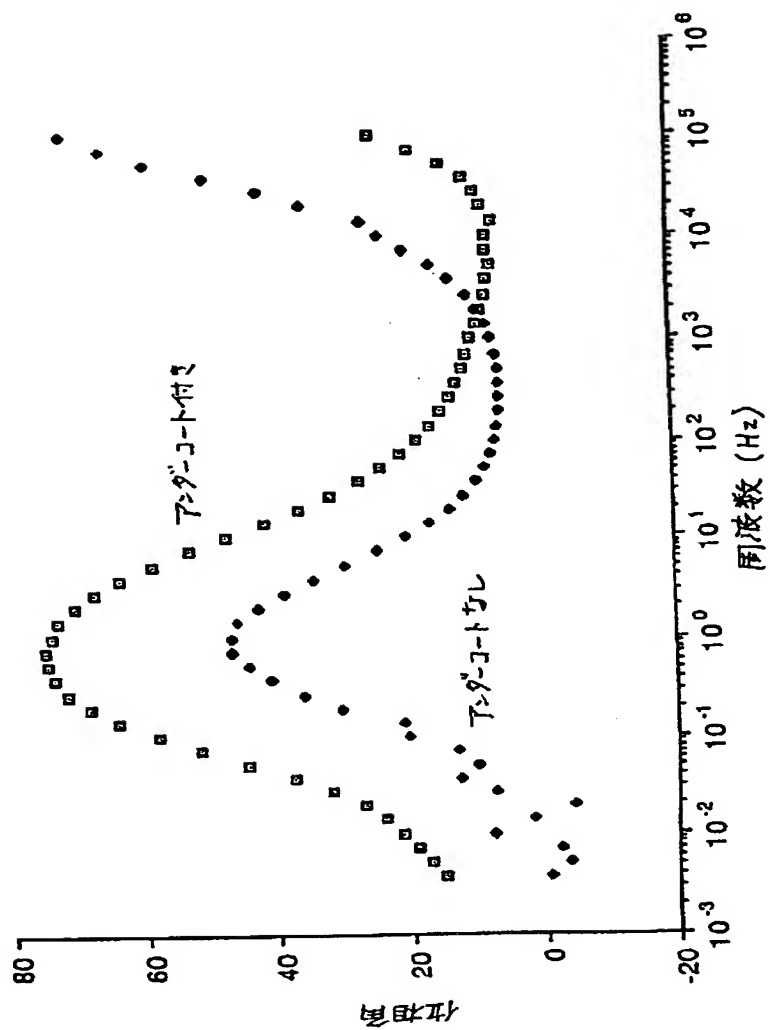


FIG.11

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/11646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : Please See Extra Sheet.

US CL : 525/185, 420, 453, 523, 940

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 525/185, 940

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

NONE

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS, JPOABS; ORBIT-WPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	US 5,489,400 A (J.M. LIU ET AL.) 06 February 1996 (06.02.96), see column 3, lines 29-32 and 51-59.	1-6, 9
X	LIU, J.M. et al., Novel Template Guided Synthesis of Polyaniline. Materials Research Society Symposium Proceedings. Published 1992, Vol. 247, pages 601-605, see especially page 602.	1-4
X	SUN, L et al. Template-Guided Synthesis of Conducting Polymers-Molecular Complex of Polyaniline and Polyelectrolyte. ACS Polymer Preprints. Published 1992, Vol. 33, No. 2, pages 379-380, see especially page 379.	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	T later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
B earlier document published on or after the international filing date	Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)	Y* document member of the same patent family
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
F document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

01 OCTOBER 1996

Date of mailing of the international search report

31 OCT 1996

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

ROBERT SELLERS

Telephone No. (703) 308-2351

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/11646

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Database WPAT on Orbit, Derwent Publications Ltd., AN 90-060341/09, EP 355518 A, (Du Pont De Nemours Co.), 28 February 1990, abstract.	1-4
Y	US 4,940,517 A (Y.WEI) 10 July 1990 (10.07.90), see column 4, lines 4-8.	1-6, 9
Y	US 4,731,408 A (JASNE) 15 March 1988 (15.03.88), see column 2, lines 13-21 and 44-50; column 6, lines 41-47 and column 7, lines 24-44.	1-6, 9
Y	Patent Abstracts of Japan, Vol. 12, No. 209, 18 January 1988 Abstract No. JP 63-10667 A (MITSUBISHI PETROCHEM. CO. LTD.).	1-6, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/11646

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-6 and 9

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/11646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
IPC (6):

C08L 23/06, 23/08, 23/12, 23/14, 33/02, 63/00, 65/02, 75/04, 77/00, 79/08, 81/04

BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING
This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1.

Group I, claims 1-6 and 9, drawn to a polymer material containing strands of a conductive polymer and a copolymer.

Group II, claim 7, drawn to the polymer material blended with another polymer material.

Group III, claim 8, drawn to a substrate coated with the polymer material and another coating containing a polymer.

The inventions listed as Groups I-III do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Group I and Group II or III are in an intermediate and final product relationship. The chemical structures of the intermediate of Group I and the final product of Group II or III are not known. There is no evidence such as test data in the description establishing that the characteristic of the final product which is the inventive feature is due to the intermediate.

Group II and Group III are in an intermediate and final product relationship. The chemical structures of the intermediate of Group II and the final product of Group III are not known. There is no evidence such as test data in the description establishing that the characteristic of the final product which is the inventive feature is due to the intermediate.

This application contains claims directed to more than one species of the generic invention. These species are deemed to lack Unity of Invention because they are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1.

The species are as follows:

The conductive polymers of claim 2, the ionic functional groups of the copolymer of claim 4, and the copolymers of claims 7-9. Claims 1-9 are generic with respect to each of the species.

The species listed above do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, the species lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

The conductive polymers and copolymers composed of structurally and physically distinct backbones (e.g. polyaniline vs poly(phenylene sulfide) for the conductive polymers of claim 2, and polyurethanes vs polyacrylates for the copolymers of claims 7-9) do not belong to a recognized class of chemical compounds. During a telephone conversation with Richard L. Stevenson on September 16, 1996, an election was made to prosecute the invention of Group I, polyaniline as the conductive polymer, and poly(acrylic acid-co-methylacrylate) with carboxylate ionic functional groups as the copolymer, claims 1-6 and 9.

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C O 8 L 49/00

C O 8 L 49/00

63/00

63/00

65/00

65/00

65/02

65/02

65/04

65/04

75/04

75/04

77/00

77/00

79/00

79/00

81/02

81/02

C O 9 D 5/08

C O 9 D 5/08

201/00

201/00

A

(72)発明者 ラシコット, ロバート・ジェイ
 アメリカ合衆国・02882・ロード アイラ
 ンド州・ナガンセット・メイウッド ロー
 ド・38

(72)発明者 クラーク, ロバート・エル
 アメリカ合衆国・02842・ロード アイラ
 ンド州・ミドルタウン・ハニーマン アヴ
 ェニュー・123

(72)発明者 リュウ, フェイビン
 アメリカ合衆国・02881・ロード アイラ
 ンド州・キングストン・キングスタウン
 ロード・2900・アパートメント 535

(72)発明者 ブラウン, リチャード
 アメリカ合衆国・02881・ロード アイラ
 ンド州・ウエークフィールド・オールド
 ポスト ロード・21

(72)発明者 エイリアス, モズー・ノーラズミ
 マレーシア・70450・セナガワン・タマン
 コベナ・ロス メラ・4・ジン・53

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.